

62-

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 699 692 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.03.1996 Patentblatt 1996/10

(51) Int. Cl.⁶: C08F 251/02, C09J 151/08

(21) Anmeldenummer: 95113356.0

(22) Anmeldetag: 25.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

(30) Priorität: 02.09.1994 DE 4431344

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) - Erfinder:
• Gerharz, Bettina, Dr.
D-55118 Mainz (DE)
• Hintz, Helmut
D-61184 Karben (DE)

(54) Wässrige Dispersionen für Klebstoffe

(57) Wässrige Dispersionen, die einen Celluloseether in zumindest teilweise gefropfter Form und ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis 0 °C enthalten, hergestellt durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen, sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₈)-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β-ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 0,95 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, eignen sich als Klebstoffe insbesondere zum Verkleben von Polyolefinen.

1. Klebstoff, 1. Teil
Basis von VAc/E / Bz/L
mit gest. VAc 10 / Bz 10
Lsgen die in Celluloseether
= tieferer Gefrierpunkt Form ekleben
Bsp 4: VAc-E-VAc 11-012-Bz/L

EP 0 699 692 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen, die Celluloseether in zumindest teilweise gefropfter Form enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie die vorteilhafte Verwendung von Dispersionen, die Celluloseether in zumindest teilweise gefropfter Form enthalten, zum Verkleben insbesondere von Polyolefinen.

Wäßrige Copolymerdispersionen auf Basis Vinylacetat und Ethylen finden in weiten Bereichen des Klebstoffsektors Anwendung. Vorallem auf dem Verpackungssektor, bei Fußbodenklebstoffen, im Möbelfolienbereich und in vielen weiteren Anwendungsgebieten sind die Klebstoffe zu einem sehr hohen Niveau optimiert. Die bisher marktgängigen Klebstoffe erfüllen die Anforderungen betreffend der gewünschten Klebkraft, gemessen als Scher- und Schälfestigkeit, zwar auf den gängigen Materialien wie PVC, Polyester, Polyurethanen, nicht jedoch auf den PVC-Ersatzmaterialien, insbesondere Polyolefinbelägen und Polyolefinfolien, die aufgrund der Entsorgungsproblematik der halogenierten Kunststoffprodukte anstelle von PVC-Folien und Fußbodenbelägen verstärkt zum Einsatz kommen.

Zur Lösung der bei diesen Materialien auftretenden Benetzungs- und Verklebungsschwierigkeiten werden zur Zeit verschiedene Wege beschritten, beispielsweise die Verwendung Lösemittel-haltiger Primer (EP-A 0 539 710) oder die Entwicklung von Klebstoffen auf Basis modifizierter Kautschuke (Polym. Prep., Jpn. Engl. Ed. 38(2), S.E658, (1989)). Andere Ansätze liegen in einer Modifizierung der Polyolefinmaterialien durch Gasphasenfluorierung. Dabei wird die Polymeroberfläche durch die Reaktion mit Flour funktionalisiert. Stand der Technik ist, daß bei Polyolefinen nur durch Fluorierung die gewünschten Verklebungsfestigkeiten erreicht werden können (Kleben und Dichten, 38(6), 1994, 21-24).

Speziell auf dem Gebiet der wäßrigen Fußbodenklebstoffe wird eine Lösung zur Verklebung unbehandelter Polyolefinbeläge dringend gesucht, da sich bei den unterschiedlichen Lagerbedingungen der Belagsmaterialien die Wirkung der Vorbehandlung über den Lagerzeitraum nicht erhalten läßt und auch jede andere Modifizierung einen zusätzlichen weiteren Arbeitsgang erfordert und damit Kosten verursacht.

Fußbodenklebstoffe auf Basis wäßriger Dispersionen zur Verklebung aller gängigen Fußbodenbeläge, einschließlich Parkett, haben sich auf dem Markt etabliert. Sie sind in den Patentanmeldungen DE-A 23 01 497 und EP-A 0 221 461 beschrieben und bestehen aus einem wäßrigen Bindemittel in Form einer Kunststoffdispersion, Harzen und Füllstoffen. Das Harz ist in der Regel aus Kolophonium, Tallharzen oder auch Estern der genannten Naturharze aufgebaut und wird in organischen, niedrigsiedenden Lösemitteln mit einem Flammpunkt unter 55°C zur Anwendung gebracht. Derartige Fußbodenklebstoffe, die 3 bis 5 Gew.-% Toluol oder auch Xylol enthalten, gelten mittlerweile als überholt und sind aufgrund der bestehenden Gefahrstoffverordnung nur noch bedingt einsetzbar.

Für die Modifikation von Klebstoffen sind bevorzugt Harzzubereitungen verwendet worden, die zwar als Lösemittelfrei gelten, jedoch hochsiedende Lösemittel wie Butyldiglykol, Butyldiglykolacetat, Dibutylphthalat oder auch hochsiedende Ether wie Diethylen glykolmonobutylether oder auch Polyethylen glykoldimethylether, Ethylen glykoldimethylether, Di- und Triethylen glykoldimethylether sowie polymere Weichmacher enthalten. In US-A 4,654,388 und DE-A 20 19 233 werden Fußbodenklebstoffe beschrieben, die aus einem filmbildenden Vinylacetat/Ethylen/Acrylatlatex, Füllstoff, Diethylen glykolmonobutylether beziehungsweise Dibutylphthalat und einer Mischung aus Kolophoniumharz und -estern bestehen.

Naturharz-freie Klebstoffe auf der Basis Vinylacetat/Ethylen können durch Einbau funktioneller Comonomere verbessert werden. In GB-A 1 407 827 und EP-A 0 327 376 werden dazu hydrolysierbare Siliciumverbindungen copolymerisiert. EP-A 0 365 980 führt die Polymerisation in Gegenwart von 1 bis 5 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure durch. Gemäß EP-A 0 216 210 ist sogar die gleichzeitige Anwesenheit von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Hydroxyalkyl-funktionellen Verbindungen erforderlich.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Klebstoffs auf der Basis Vinylacetat/Ethylen schlägt den Einsatz bestimmter Dispergiermittel vor. In DE-A 27 18 716 werden dazu Vinylacetat und Ethylen in Gegenwart vom 1 bis 8 Gew.-% eines nicht ionogenen Tensids vom Typ eines Polyglykolethers sowie 0,1 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen hochmolekularen Schutzkolloids polymerisiert. Auch EP-A 0 295 727 schlägt die Polymerisation in Gegenwart von üblichen Emulgatoren und Schutzkolloiden vor. Die Schutzkolloide werden in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, entsprechend 0,005 bis 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, zugesetzt. In diesen Dispersionen auf Basis von Vinylacetat und Ethylen werden geringe Mengen Celluloseether als Schutzkolloide verwendet, um die Stabilität zu erhöhen und feinteilige Dispersionen herstellen zu können. Dabei wird die Schutzkolloidkomponente im Bereich bis zu 1,3 Gew.-% eingesetzt. Derartig hergestellte Klebstoffe zeigen hervorragende Klebkraft, beispielsweise zu Polyvinylchlorid-, Polystyrol- und Polyester materialien, nicht aber zu unbehandelten, nicht modifizierten Polyolefinmaterialien (Vergleichsbeispiel 2).

Die mit den bekannten gängigen Kunststoffdispersionen und Klebstoffrezepturen hergestellten Fußbodenklebstoffe sind nicht in der Lage, die Beläge auf Polyolefinbasis mit genügender Festigkeit zu verkleben. Um die geforderten Bedingungen auch an unbehandelten Polyolefinbelägen erfüllen zu können, sind die erfindungsgemäßen Copolymerisattdispersionen entwickelt worden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, eine Klebstoffdispersion auf Basis Ethylen und Vinylacetat mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis -40°C zu entwickeln, die die auf den gängigen Materialien geltenden Richtwerte zur Verklebung überschreitet und diese Richtwerte ohne Zusatz von Primern oder Lösemitteln für unbehan-

delte Polyolefinmaterialien bestätigt (zur chemischen und physikalischen Oberflächenbehandlung vgl. "Kleben: Grundlagen Technologie Anwendungen", Springer-Verlag, Berlin 1986).

Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch eine wäßrige Dispersion, die durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen und weiteren Vinylestern, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Maleinsäurediestern in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseethern, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, erhalten worden ist und die Celluloseether in zumindest teilweise gefropfter Form enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also eine wäßrige Dispersion, die einen Celluloseether in zumindest teilweise gefropfter Form und ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis 0°C enthält, hergestellt durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C_3 - C_{18})-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C_1 - C_{18})-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 0,95 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseethern, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Geeignete Vinylester sind vorzugsweise Vinylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylcaproat, Vinylaurat, Vinyldecanoat und Versäurevinylester (Shell-Chemie).

Geeignete Acrylate und Methacrylate sind vorzugsweise Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, sowie Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat. Geeignete Maleinsäurediester sind vorzugsweise Ester von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Dibutylmaleinat, Dihexylmaleinat und Dioctylmaleinat. Die Alkoholreste der Acryl-, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester können aus linearen oder verzweigten Alkylketten bestehen.

Die Mengenanteile von Vinylacetat, Ethylen und den Comonomeren aus der Gruppe der Vinylester, Acrylate, Methacrylate und Maleinsäurediester werden derart gewählt, daß Kunststoffdispersionen mit einer Glasübergangstemperatur der Copolymerisate im Bereich von -40 bis 0°C , vorzugsweise im Bereich von -20 bis -5°C , entstehen. Die Dispersion kann auch einen breiten Einfrierbereich, sowie eine zweite Glasübergangstemperatur oder einen Schmelzbereich enthalten, solange das Polymerisat eine Glasübergangstemperatur von vorzugsweise -20 bis -5°C aufweist, so daß eine minimale Filmbildetemperatur unterhalb von 0°C sichergestellt ist. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Copolymerisate aufgebaut aus 50 bis 70 Gew.-% Vinylacetat, 1,5 bis 9,5 Gew.-% Ethylen sowie mehr als 25 Gew.-% Monomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C_3 - C_{12})-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C_1 - C_{12})-Alkohole, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Copolymerisate mehr als 25 Gew.-% Monomereinheiten aus der Gruppe 2-Ethylhexylacrylat und Vinylester von α -Dialkyl-verzweigten (C_{10} - C_{11})-Carbonsäuren, beispielsweise Veova 10 und Veova 11 (Shell-Chemie).

Als α,β -ungesättigte Carbonsäuren enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate vorzugsweise 0,1 bis 0,7 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,45 Gew.-%, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Die in den erfindungsgemäßen Copolymerisaten optional enthaltenen Methacryl- bzw. Acrylsäureester, die mit Epoxydgruppen oder Hydroxylgruppen modifiziert sind, sind vorzugsweise Glycidylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat. Der Anteil dieser Comonomere in den erfindungsgemäßen Polymerisaten beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,7 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren. In vergleichbarer Menge können auch Methacryl- bzw. Acrylsäureamide, die mit Hydroxylgruppen modifiziert sind, beispielsweise N-Methylolacrylamid, enthalten sein.

In zumindest teilweise gefropfter Form enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen vorzugsweise 1,7 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, Celluloseether, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, beispielsweise Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, insbesondere hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, deren Herstellung in J. Appl. Polym. Sci., Vol. 40, 333-343, 1990, beschrieben ist.

Die Teilchengröße der Polymerpartikel der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt im Bereich von 0,02 bis $1\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis $0,4\text{ }\mu\text{m}$.

Der Feststoffgehalt der Dispersionen beträgt 40 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 60 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C_3 - C_{18})-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C_1 - C_{18})-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 0,95 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragende Methacrylsäureester oder Acrylsäureester und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Die Dispersionsherstellung findet vorzugsweise in einem Druckautoklaven statt. Dazu werden zu der im Reaktionsgefäß ganz oder teilweise vorgelegten wäßrigen Lösung des Schutzkolloids oder Schutzkolloid-Emulgator-Gemisches die Monomere bei der gewünschten Reaktionstemperatur kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt.

Für die Polymerisation der Comonomeren können alle radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze der Peroxysäuren, wie Kalium-, Natrium- und Ammoniumpersulfat, sowie Redoxkatalysatoren, beispielsweise Kombinationen aus Ammoniumpersulfat und Ammoniumhydrogensulfat, oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure, oder Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-Salzen, sowie tert.-Butylhydroperoxid und Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat. Weiterhin können auch organische Peroxide, Percarbonate und Azoverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise Dibenzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, tert. Butylperoxydiethylorthoacetat und tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat. Die Menge der eingesetzten Initiatoren liegt bei 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren. Die aufgeführten Initiatoren können auch in Mischung verwendet werden.

Die Dosierung der Monomeren mit Ausnahme von Ethylen kann in Form einer Monomermischung oder in Form einer Monomeremulsion erfolgen. Im Falle einer Monomeremulsion können diese Schutzkolloid- und/oder Emulgatorstabilisiert sein. Zur Stabilisierung der Monomeremulsion finden die bereits genannten Celluloseether als Schutzkolloide Verwendung. Zusätzlich können auch weitere übliche Schutzkolloide und Emulgatoren, vorzugsweise anionische oder nicht ionische Emulgatoren eingesetzt werden. Die aufgeführten Initiatorsysteme können bei der Dispersionsherstellung ganz oder teilweise im Reaktionsautoklaven vorgelegt oder teilweise mit der Monomeremulsion oder als Lösung zudosiert werden. Die Monomeren können kontinuierlich oder diskontinuierlich, also im Dosier-, im Batch- oder auch in einem kombinierten Batch-Dosier-Verfahren polymerisiert werden. Vorzugsweise werden bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, der Monomere mit Ausnahme von Ethylen vorgelegt und der Rest während der Polymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zudosiert.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt die Ethylen dosierung gasförmig unter einem Ethylen druck im Bereich von 30 bis 100 bar, vorzugsweise 40 bis 80 bar und bei einer Reaktionstemperatur von 45 bis 90°C, bevorzugt 50 bis 85°C. Der Ethylen druck kann während der Polymerisation konstant gehalten oder variiert werden.

Der Anteil des gepropften Celluloseethers ist so bemessen, daß keine Phasenseparation in der erhaltenen Dispersion erfolgt und beträgt vorzugsweise mindestens 50 Mol.-%, insbesondere mindestens 75 Mol.-%, bezogen auf den eingesetzten Celluloseether.

Infolge der hohen Ppropfraten auf die Celluloseether bei der erfindungsgemäßen Copolymerisation von Ethylen, Vinylacetat, Methacryl- sowie Acrylsäure und deren Ester mit (C₂-C₁₈)-Alkoholen oder Maleinsäurediester oder Vinyl ester entsteht eine wäßrige Dispersion, die das gewünschte Verklebungsprofil für Polyolefinmaterialien neben dem hervorragenden Klebstoffeigenschaftsbild für alle gängigen Materialien, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyester erfüllt (Beispiele 1-5). Dieses Klebstoffeigenschaftsprofil ergibt sich durch die sehr gute Benetzungsfähigkeit der derart hergestellten Dispersionen auf allen gängigen Kunststoffoberflächen und die nach der Verklebung auftretende hohe Adhäsion zu den Substraten (Tabelle 1). Dieses Eigenschaftsbild ist überraschenderweise nahezu unabhängig von dem Molekulargewicht des resultierenden Copolymerisates und resultiert maßgeblich aus der Celluloseether-Ppropfrate.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich extrem arm an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC-arm) herstellen, so daß sie zusätzlich dem verstärkten Umweltbewußtsein entsprechen. Zur VOC-Reduktion können die fertiggestellten Dispersionen nach dem in EP-B 0 327 006 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Dazu wird die fertige Dispersion nachträglich mit geringen Mengen üblicher Entschäumer auf Basis natürlicher Fette und Öle, beispielsweise Sperröl, Tranöle, Paraffinöl, langkettigen Alkohole, wie Fettalkohol und hochpolymeren Glykole und Gemische dieser Alkohole mit Fetten sowie Fettsäurepolyglykolester, Sorbitmonolaurat und Silikonen versetzt. Verwendet werden 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Die Dispersion wird zur Restmonomerenentfernung unter zweimaligem Zusatz von 1 l Wasser und unter Anlegen von Vakuum innerhalb von jeweils 2 Stunden destilliert. Die Gesamtmenge des abdestillierten Wassers beträgt 3 l. Dadurch werden Restmonomer-arme Dispersionen mit einem Gesamt-VOC-Gehalt von max. 0,1 Gew.-%, insbesondere von max. 0,05 Gew.-%, erhalten.

Die Dispersionen können, um sie vor dem Befall durch Pilze und Bakterien zu schützen, nach gängigen Verfahren konserviert werden. Zur Konservierung werden nur sehr geringe Mengen an bioziden Zusatzstoffen verwendet. Andererseits kann durch Erhitzen des fertigen Mittels während 15 bis 120 Minuten auf Temperaturen von 60 bis 120°C eine Konservierung erreicht werden, beispielsweise durch Pasteurisieren oder Tyndallisieren (auch fraktionierte Sterilisation genannt), ferner durch Kühlen, sowie durch Ausschluß von Luft bei der Lagerung in gasdichten Gebinden unter Inertgas. Auch Ultraschall, UV-Bestrahlung und Hochfrequenzfelder können zur Konservierung verwendet werden. Weiterhin sind Zusätze minimaler Mengen von Antibiotika, beispielsweise Terramycin, Streptomycin und Subtilin geeignet, ebenso Chinosol (Äquimolare Verbindung aus o-Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat). Als wirksame Mittel zur Konservierung können ferner in kleinsten Mengen eingesetzt werden: Chloracetamid, Natriumbenzoat, Methyl-, Ethyl- und Propylester der p-Hydroxybenzoesäure und deren Natriumverbindungen, Natriumsorbat, Natriumformiat, Natriumborat sowie Borax, Wasserstoffperoxid, Milchsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Nitrite und Nitrate, Salicylsäure, Dehydracetsäure, Thymol (Methylisopropylphenol), Bariummetaborat, Dithiocarbamate, Chlormethylisothiazolinon und Benzisothiazolinon.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer wäßrigen Dispersion, die einen Celluloseether in zumindest teilweise gepfropfter Form und ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis 0 °C enthält, hergestellt durch Polymerisation im wesentlichen von Vinylacetat, Ethylen sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₈)-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 5 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 5 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, als Klebstoff insbesondere zum Verkleben von Polyolefinen.

Die erfindungsgemäß als Klebstoff zu verwendenden Copolymerisate können neben den aufgeführten Monomereinheiten außerdem olefinisch ungesättigte Verbindungen wie (C₃-C₁₂)- α -Olefine, beispielsweise Propylen, Isobutylen, Vinylether, beispielsweise Vinylethylether, Vinyl-n-butylether, sowie Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, N-Vinylpyrrolidon, in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, enthalten.

Des weiteren können Monomereinheiten, die Silicium enthalten, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, insbesondere bis zu 0,25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, in den erfindungsgemäß als Klebstoffe zu verwendenden Dispersionspolymeren enthalten sein.

Die erfindungsgemäß hergestellten wäßrigen VOC-armen Dispersionsklebstoffe erfüllen die Klebstoffeigenschaften auf allen gängigen Kunststoffmaterialien mit sehr hohen Werten. Sie sind extrem stabil gegenüber möglichen Fremdzusätzen, beispielsweise Harzen, Kreiden, Weichmachern, die beispielsweise für die Herstellung von Fußbodenklebstoffen mit einem Füllgrad bis zu 90 Gew.-% zugesetzt werden, sowie gegenüber Metallsalzen und anderen wasserlöslichen Polymerzusätzen.

Als Metallsalze können beispielsweise die Halogenide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, also wasserlösliche Salze der Metallkationen der beispielhaft aufgeführten Elemente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Al, Si, As, W, Pt, Au, Hg, Pb, Bi der Dispersion als Nachgaben in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, zugemischt werden. Die Zugabe dieser Metallsalze zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten führt nach der Verklebung zu einer deutlichen Steigerung der Verklebungsfestigkeit. Beobachtet wird eine Steigerung der Schälfestigkeit, der Zugscherfestigkeit und Creepfestigkeit sowohl auf den gängigen Polymermaterialien wie PVC, Polyester, Polyurethanschäume als auch auf Polyolefinmaterialien sowohl auf modifizierten als auch auf nicht modifizierten Substraten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffdispersionen können nachträglich weiter modifiziert werden. Dazu können beispielsweise wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- bzw. Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylestercopolymerisate, beispielsweise auch wasserlösliche Copolymerisate auf Basis Styrol-Maleinsäureanhydrid, Ethylen-Maleinsäureanhydrid, Ethylen-Acrylsäure, Ethylen-Methacrylsäure, Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose oder Casein, Gummiarabicum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Natriumpolyacrylat zugesetzt werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt.

Der Ethylenanteil in den Copolymeren ist aus dem Feststoffgewicht des Copolymerisats abzüglich der Einsatzmengen der übrigen Comonomere errechnet.

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele werden in einem 30 l-Druckautoklaven mit Mantelkühlung und zugelassenem Druckbereich bis 120 bar ausgeführt.

Beispiel 1:

In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:

5000 g E-Wasser (entionisiertes Wasser),

55 g Natrium-Acetat-Trihydrat,

2000 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,

4050 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung: 300 mPa·s),

225 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung sowie

12,2 g ®Rongalit (Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat, BASF) als Reduktionsmittel.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, dann wird der erste Teil der Monomerenmischung in den Kessel eingeführt und Ethylen in die Apparatur eingedrückt.

Monomermischung in der Vorlage:

4200 g Vinylacetat,

80 g Acrylsäure und
600 g 2-Ethylhexylacrylat.

Die restliche Monomermischung, die zudosiert wird, besteht aus:
10 g einer Mischung aus Methacrylsäure und Acrylsäure im Verhältnis 1 : 5,

5 60 g Hydroxyethylmethacrylat,
3000 g 2-Ethylhexylacrylat und
4200 g Vinylacetat.

Initiatorlösung:
40 g Ammoniumpersulfat in
10 630 g Wasser.

Bei einem Ethylen-Druck von 40 bar und einer Innentemperatur von 45°C werden 10% der Monomermischung und 20% der Initiatorlösung zugegeben und der Ethylen-Druck auf 50 bar gesteigert. Bei einer Innentemperatur von 65°C wird einen Zeitraum von 9 Stunden die restliche Monomermischung parallel zur Initiatorlösung zudosiert. Der Ethylen-Druck wird konstant auf 50 bar gehalten und nach Beendigung der Dosierung wird die Ethylenzufuhr gestoppt und die
15 Innentemperatur 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Unter Rühren wird anschließend der größte Teil des Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen, dann wird der Restmonomergehalt nach der schon beschriebenen Art der Wasserdampfdestillation reduziert.

20

25

35

40

- 45

50

55

Bei einem Ethylen­druck von 40 bar und einer Innentemperatur von 45°C werden 10% der Monomermischung und 20% der Initiatorlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C aufgeheizt und der Ethylen­druck auf 55 bar gesteigert. Nach 30 Minuten wird die Innentemperatur auf 65°C erniedrigt. Gleichförmig wird über einen Zeitraum von 8 Stunden die Monomermischung parallel zur Initiatorlösung zudosiert. Der Ethylen­druck wird konstant auf 55 bar gehalten und nach 4 h wird die Ethylen­zufuhr gestoppt, die Monomeren- und Initiator­dosierung wird nach 8 h beendet und die

Innentemperatur 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Unter Rühren wird anschließend der größte Teil des Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen, dann wird der Restmonomergehalt nach der schon beschriebenen Art der Wasserdampfdestillation reduziert.

5 Charakteristische Daten der Beispieldispersion 2:

10

15

Trockensubstanz:	53,5%
pH (Elektrodenmessung):	4,6
Restmonomergehalt:	< 0,02%
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 5, 20UPM:	3000 mPa·s
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	-12°C
Ethylenanteil im Polymerisat:	193 g

20

Beispiel 3:

In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus

25 folgenden Bestandteilen, eingegeben:

5000 g E-Wasser,

55 g Natrium-Acetat-Trihydrat,

2000 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,

4050 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung: 300 mPa·s),

30 225 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung sowie

2,7 g Rongalit als Reduktionsmittel.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, und es wird Ethylen in die Apparatur eingedrückt. Die Monomermischung, die zudosiert wird, besteht aus:

60 g einer Mischung aus Methacrylsäure und Acrylsäure im Verhältnis 1:5,

35 60 g Hydroxyethylmethacrylat,

2800 g 2-Ethylhexylacrylat und

9100 g Vinylacetat.

Initiatorlösung:

40 g Ammoniumpersulfat in

40 630 g Wasser.

Bei einem Ethylenruck von 40 bar und einer Innentemperatur von 45°C werden 10% der Monomermischung und 20% der Initiatorlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C aufgeheizt und der Ethylenruck auf 50 bar gesteigert. Nach 30 Minuten wird die Innentemperatur auf 65°C erniedrigt. Gleichförmig wird über einen Zeitraum von 8 Stunden die Monomermischung parallel zur Initiatorlösung zudosiert. Der Ethylenruck wird konstant auf 50 bar gehalten und nach Beendigung der Dosierung wird die Ethylenzufuhr gestoppt und die Innentemperatur 2 Stunden bei 80°C gehalten. Unter Rühren wird anschließend der größte Teil des Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen, dann wird der Restmonomergehalt nach der schon beschriebenen Art der Wasserdampfdestillation reduziert.

50

55

EP 0 699 692 A2

Charakteristische Daten der Beispieldispersion 3:

Trockensubstanz:	55%
pH (Elektrodenmessung):	4,7
Restmonomergehalt:	< 0,02%
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 5, 20UPM:	1250 mPa's
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	-12°C
Ethylenanteil im Polymerisat:	622 g

Beispiel 4:

In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:

5000 g E-Wasser,

55 g Natrium-Acetat-Trihydrat,

2400 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,

5250 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung: 300 mPa's) und 225 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, und es wird Ethylen in die Apparatur eingedrückt. Die Monomermischung, die zudosiert wird, besteht aus:

60 g einer Mischung aus Methacrylsäure und Acrylsäure im Verhältnis 1:5,

60 g Hydroxyethylmethacrylat,

2800 g @VeoVa11 (Shell Chemie, Vinylester einer verzweigten C₁₁-Carbonsäure) und

9100 g Vinylacetat.

Initiatorlösung:

40 g Ammoniumpersulfat in

630 g Wasser.

Die Fahrweise und Restmonomerenreduktion erfolgt entsprechend der in Beispiel 3 dargestellten Weise.

Charakteristische Daten der Beispieldispersion 4:

Trockensubstanz:	54%
pH (Elektrodenmessung):	4,7
Restmonomergehalt:	< 0,07%
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 5, 20UPM:	3600 mPa's
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	-12,5°C
Ethylenanteil im Polymerisat:	1075 g

Beispiel 5:

In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:

3000 g E-Wasser,

EP 0 699 692 A2

55 g Natrium-Acetat-Trihydrat,

1600 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,

3050 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcellulose (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung: 300 mPa's),

1050 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcellulose (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung: 4000 mPa's),

5 300 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung sowie

1 g Rongalit als Reduktionsmittel.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, und es wird Ethylen in die Apparatur eingedrückt. Die zu dosierende Monomermischung besteht aus:

60 g einer Mischung aus Methacrylsäure und Acrylsäure im Verhältnis 1:5,

10 80 g Hydroxyethylmethacrylat,

1200 g @VeoVa11,

1200 g n-Butylacrylat und

5500 g Vinylacetat

Initiatorlösung.

15 30 g Ammoniumpersulfat in

800 g Wasser.

Bei einem Ethylenruck von 40 bar und einer Innentemperatur von 45°C werden 10% der Monomermischung und 20% der Initiatorlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C aufgeheizt und der Ethylenruck auf 50 bar gesteigert. Nach 20 Minuten Reaktionszeit wird auf 65°C abgekühlt. Gleichförmig wird über einen Zeitraum von 5 Stunden die Monomermischung parallel zur Initiatorlösung zudosiert. Der Ethylenruck wird konstant auf 50 bar gehalten und nach Beendigung der Dosierung wird die Ethylenzufuhr gestoppt und die Innentemperatur 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Unter Röhren wird anschließend der größte Teil des Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen, dann wird der Restmonomerengehalt nach der schon beschriebenen Art der Wasserdampfdestillation reduziert.

25

Charakteristische Daten der Beispieldispersion 5:

30

35

40

45

50

55

Trockensubstanz:	54%
pH (Elektrodenmessung):	4,6
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 5, 20UPM:	2300 mPa's
Restmonomergehalt:	< 0,07%
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	-14,1°C
Ethylenanteil im Polymerisat:	561 g

EP 0 699 692 A2

Beispiel 6:

100 Teile der Dispersion des Beispiels 3 werden mit 2 Teilen ZnCl_2 versetzt.

5 Beispiel 7:

100 Teile der Dispersion des Beispiels 4 werden mit 1 Teil $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ versetzt.

Beispiel 8:

10

100 Teile der Dispersion des Beispiels 2 werden mit 2 Teilen AlCl_3 versetzt.

Beispiel 9:

15

100 Teile der Dispersion des Beispiels 1 werden mit 0,5 Teilen FeCl_3 versetzt.

Vergleichsbeispiel 1:

20 In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:

4600 g E-Wasser,

61 g Natrium-Acetat-Trihydrat,

757 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,

5891 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (Viskosität der 2%igen wäßrigen Lösung beträgt 300 mPa's),

246 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung sowie

15 g einer 1%igen wäßrigen Lösung von Eisen-(II)-Sulfat-Heptahydrat;

Als Monomermischung werden zudosiert:

12847 g Vinylacetat,

30 60 g Acrylsäure und Methacrylsäure im Verhältnis 1:5,

60 g Hydroxyethylmethacrylat und

148 g Vinytrimethoxysilan.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, und es wird Ethylen in die Apparatur eingedrückt. Bei einem Ethylen-
druck von 20 bar und einer Innentemperatur von 45°C werden 2537 g der Monomermischung und 10% einer Redukti-
onsmittellösung aus 11,7 g Rongalit in 860 g Wasser eindosiert. Es wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und dabei
35 der Ethylen- und der Reduktionsmittellösung auf 50 bar gesteigert. Nun werden 10% der Initiatorlösung aus 11,7 g tert.-Butylhydroperoxid in 860
g Wasser zudosiert und zur Abführung der Reaktionswärme gekühlt. Der Ethylen- und der Reduktionsmittellösung auf 50 bar gehalten.
Parallel werden die 90% der Reduktionsmittellösung, die 90% der Initiatorlösung und das restliche Monomere in 8 Stun-
den zudosiert. Danach wird eine Lösung aus 14,8 g Natriumpersulfat in 344 g Wasser zudosiert und die Innentemperatur
40 auf 80°C erhöht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Unter Rühren wird anschließend der Großteil des nicht
umgesetzten Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen und es werden 2 l Wasser zugegeben. Dann
werden unter Anlegen von Vakuum innerhalb von 2 Stunden 2,6 l Wasser abdestilliert. Die Destillation wird noch einmal
wiederholt.

45 Charakteristische Daten der Vergleichsbeispieldispersion 1:

50

55

Trockensubstanz:	51%
pH (Elektrodenmessung):	4,8
Restmonomergehalt:	0,012%
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 3, 20UPM:	1800 mPa's
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	7,1 °C
Ethylenanteil im Polymerisat:	913 g

Vergleichsbeispiel 2:

- 5 a) In einer Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen, eingegeben:
 5100 g E-Wasser,
 150 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenol,
 1,5 g Natriumacetat-Trihydrat,
 10 225 g einer 30%igen wäßrigen Natriumvinylsulfatlösung,
 1350 g einer 40%igen wäßrigen Lösung von Natriumalkylarylsulfat mit 3 Mol Ethylenoxid ethoxiliert,
 0,15g Eisen-(II)-sulfat sowie
 6 g Rongalit.
- 15 Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit, und es wird das vorzulegende Monomere in die Apparatur vorgelegt. Die Monomervorlage besteht aus 9000 g Vinylacetat.
- Dann wird Ethylen in die Apparatur eingedrückt und die Innentemperatur auf 50°C erhöht. Sobald ein Ethylen-
 druck von 55bar erreicht ist, wird die Ethylenzufuhr gestoppt und mit der Dosierung der Monomeremulsion (aus
 3000 g n-Butylacrylat, 405 g Acrylsäure, 7,5 g Triallylcyranurat, 270 g einer 48%igen Lösung von N-Methylolacrylamid
 in 900 g einer 20%igen Lösung von Natriumalkylarylsulfat mit 3 Mol Ethylenoxid, 490 g einer 30%igen Lösung eines
 20 Alkylarylethoxylates mit 30 Mol Ethylenoxid und 11,5 g Natriumacetat in 660 g Wasser), des Initiators aus 75 g tert.-
 Butylhydroperoxid in 600 g Wasser und der Redoxkomponente aus 75 g Rongalit in 600 g Wasser) begonnen. Die
 Dosierzeit beträgt 4 h für die Monomeremulsion und 5 h für die Initiator- und Reduktionslösung. Während der Poly-
 merisation steigt die Reaktionstemperatur auf 60 bis 65°C. Der Restmonomeregehalt kann nach einem der
 beschriebenen Verfahren reduziert werden.
- 25 b) Die gleiche Rezeptur kann unter Zusatz von 20 g einer 5%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (Viskosität
 der 2%igen wäßrigen Lösung beträgt 300 mPa·s) zur Vorlage wiederholt werden. Die charakteristischen Dispersi-
 onsdaten bleiben unverändert.

Charakteristische Daten der Vergleichsbeispieldispersion 2:

30

35

40

Trockensubstanz:	58%
pH (Elektrodenmessung):	4,0
Viskosität nach Brookfield, T = RT, Sp 3, 20Upm:	1800 mPa·s
Glasübergangstemperatur des Polymerisats:	-10°C
Ethylenanteil im Polymerisat:	461 g

45 Test der Verklebungsfestigkeit auf ®Mipolam 900 Color (Hüls, Troisdorf) Zur Ausführung der Versuche wurden die
 Verklebungen unter klimatisierten Bedingungen bei den angegebenen Temperaturen gelagert und anschließend auf

50

55

EP 0 699 692 A2

ihre Verklebungsfestigkeiten entsprechend der Vorschrift DIN 16860 geprüft.

Tabella 1

Beispiel	Zugscherfestigkeit [N/cm ²]			Schälwiderstand [N/cm]		
	23°C	50°C	70°C	23°C	50°C	70°C
1	94	87	106	12	8	9
2	97	93	110 ^{*)}	11	7	10
3	94	101	113 ^{*)}	18	11	14
4	78	104 ^{*)}	114 ^{*)}	25	24	22
5	95	95	109 ^{*)}	16	10	13
6	98	105 ^{*)}	110 ^{*)}	22	19	17
7	81	105 ^{*)}	109 ^{*)}	26	26	25
8	98	95	106	12	12	15
9	94	93	103	15	13	16
Vergleich 1	89	78	101	4	2	3
Vergleich 2	80	78	88	5	5	5

^{*)} Belagriß

Herstellung eines Fußbodenklebstoffs:

Die in der Prüfung verwendeten Fußbodenklebstoffe werden in der nachfolgenden Standardrezeptur für Einseitfußbodenklebstoffe frei von Tiefsiedern rezeptiert:

Fußbodenklebstoff:

15 Teile Harzschmelze

35 Teile Dispersion

45 Teile Kreide (Korngröße 0-15 µm)

0,1 Teile Entschäumer, beispielsweise ®Agitan 305 (Münzing Chemie, Heilbronn)

0,2 Teile Nonylphenolethoxylat mit EO-Zahlen von 10-30 als 10%ige Lösung

0,1 Teile Konservierungsmittel, beispielsweise ®Mergal K7 (Hoechst)

0,2 Teile Dispergiermittel, beispielsweise ®Additol XW 330 (Hoechst)

x Teile Wasser zur Viskositätseinstellung

Die zur Herstellung der Klebstoffe verwendete Harzschmelze besteht aus:

60 Teile Kolophonium

30 Teile ®Alresat KE300 (Hoechst)

10 Teile Butyldiglykolacetat

Die technischen Daten eines derart hergestellten Einseitfußbodenklebstoffes ergeben sich wie folgt:

Feststoffgehalt: ca. 80%

Viskosität (Brookfield Sp.7/20UPM): 25000 mPa's, pastös

Standzeit: ca. 50 Min.

Patentansprüche

- Wäßrige Dispersion, die einen Celluloseether in zumindest teilweise gepropfter Form und ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis 0 °C enthält, hergestellt durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen, sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₈)-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β-ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 0,95 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern

oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- 5 2. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats -20 bis -5 °C beträgt.
3. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1,7 bis 15 Gew.-% Celluloseether, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, in zumindest teilweise gepfropfter Form enthält.
- 10 4. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseether hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose ist.
- 5 15 5. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 70 Gew.-% Vinylacetat, 1,5 bis 9 Gew.-% Ethylen sowie mehr als 25 Gew.-% Monomere aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₂)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₂)-Alkohole, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, enthält.
- 20 6. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehr als 25 Gew.-% Monomereinheiten aus der Gruppe 2-Ethylhexylacrylat und Vinylester von α -Dimethyl-verzweigten Carbonsäuren mit 10 bis 11 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, enthält.
7. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 10 Gew.-% wasserlösliche Metallsalze, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, enthält.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion nach Anspruch 1 durch Polymerisation von Vinylacetat, Ethylen sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₈)-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 0,95 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 0,95 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.
- 30 9. Verwendung einer wäßrigen Dispersion, die einen Celluloseether in zumindest teilweise gepfropfter Form und ein Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis 0 °C enthält, hergestellt durch Polymerisation im wesentlichen von Vinylacetat, Ethylen sowie Comonomeren aus der Gruppe Vinylester aliphatischer (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Maleinsäurediester aliphatischer (C₁-C₁₈)-Alkohole in Gegenwart von 0,05 bis 5 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren, 0 bis 5 Gew.-% Epoxy- oder Hydroxylgruppen tragenden Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern und 1,5 bis 20 Gew.-% Celluloseether, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, als Klebstoff.
- 35 10. Verwendung einer wäßrigen Dispersion nach Anspruch 9 zum Verkleben von Polyolefinen.
- 40
- 45
- 50
- 55

THIS PAGE BLANK (USPTO)